

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160133

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/10

C08K 5/01

C08L 75/04

(21)Application number : 10-335748

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 26.11.1998

(72)Inventor : TAKEUCHI TOSHIKAZU

ITO MASAHIRO

(54) TWO PACK TYPE SEALING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two pack type sealing material composition that includes a specific organic solvent instead of a plasticizer for imparting flexibility thereto in order, solves problems caused by formulation of plasticizer and is useful for application of sealing materials to civil engineering and construction.

SOLUTION: In the two pack type sealing material including a urethane prepolymer bearing chain terminal isocyanate groups as the main component, polyol, filler, plasticizer, and the curing agent components including the curing accelerating catalyst, 2-20 wt.% of a mixture of one or more selected from the group consisting of paraffinic hydrocarbons, polybutenes and naphthenic hydrocarbons, based on the mixture of the main components and the curing agent components are used instead of the plasticizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3573983

[Date of registration]

09.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-160133

(P2000-160133A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	D 4 H 0 1 7 Q 4 J 0 0 2 Z
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-335748

(22) 出願日 平成10年11月26日 (1998.11.26)

(71) 出願人 390008866

サンスター技研株式会社

大阪府高槻市明田町7番1号

(72) 発明者 武内 稔和

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
技研株式会社内

(72) 発明者 伊藤 正比呂

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
技研株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液型シーリング材組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、可塑剤配合による問題点の解決を目的とした二液型シーリング材組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の二液型シーリング材組成物は、末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーからなる主剤成分と、ポリオール、充填剤、可塑剤および硬化促進触媒を含む硬化剤成分から成る二液型シーリング材組成物において、上記可塑剤に代えて、上記主剤成分と硬化剤成分の混合物に対して2～20重量%の、パラフィン系炭化水素、ポリブテンおよびナフテン系炭化水素の群から選ばれる1種または2種以上の混合物を用いたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーからなる主剤成分と、ポリオール、充填剤、可塑剤および硬化促進触媒を含む硬化剤成分から成る二液型シーリング材組成物において、上記可塑剤に代えて、上記主剤成分と硬化剤成分の混合物に対して2～20重量%の、パラフィン系炭化水素、ポリブテンおよびナフテン系炭化水素の群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を用いたことを特徴とする二液型シーリング材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二液型シーリング材組成物、更に詳しくは、主に該シーリング材の柔軟性を付与するのに配合されていた可塑剤に代えて特定の有機溶剤を用いたことにより、可塑剤配合による問題点の解決を目的とした、特に土木、建築用のシーリング材適用に有用な二液型シーリング材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】土木、建築用のシーリング材として、末端にイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー（以下、末端NCO含有プレポリマーと称す）を用いたもの（一液型あるいは二液型）が多用され、一般にシーリング材の柔軟性を付与するのに可塑剤が配合されている。ところで、かかる可塑剤として、主に末端NCO含有プレポリマーに対し相溶性に優れたもの、たとえばジオクチルフタレート（DOP）やジイソノニルフタレートなどのフタル酸エステルを主流とした芳香族カルボン酸エステル；あるいはジオクチルアジベート（DOA）やジブチルセバケートなどの脂肪族カルボン酸エステル；塩素化パラフィン等が使用されている。しかし、シーリング材打設後その表面に塗料を塗布することが多く、この場合、相溶性の可塑剤が塗料側へ移行して、塗膜が軟化したり、あるいは粉塵付着などによる塗料汚染を起すことにより、塗膜外観を損なわしめるという問題がある。特に最近の揮発性有機化合物（VOC）の規制から、塗料の水性化が進められている中で、ますます塗膜外観が損なわれる状況となっている。

【0003】一方、末端NCO含有プレポリマーに相溶性のない可塑剤では、シーリング材適用後、シーリング材表面や接着界面より溶出（ブリード現象）を起す傾向が強く、このためシーリング材の柔軟性を損なったり、同時に接着性も損ない、塗料を塗布した場合の塗料密着性が低下するといった問題が生じることから、このような非相溶性の可塑剤は使用されていないのが現状である。

【0004】そこで、相溶性可塑剤による塗料への移行性を改善するため、たとえばエーテルと二塩基酸および末端停止剤とを反応させて得られるポリエステル系可塑剤の使用が提案されている（特公平6-23379号公

報）。しかしながら、このポリエステル系可塑剤は、従来のフタル酸エステルと比べ、それ自体の粘度が高いため、配合後の作業性が十分でなく、また高価であり、しかも表面タックが悪い。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、かかる可塑剤配合による問題点を解決すべきため、可塑剤の使用を無くす、いわゆる無可塑化の方向で検討を進めたところ、

10 i) 一液型シーリング材は、主成分の末端NCO含有プレポリマーに充填剤、可塑剤および必要に応じて硬化促進触媒を配合した系で構成され、湿気硬化により硬化物を形成するが、この一液型で無可塑化すると、炭酸ガスによる発泡現象が発生し易く、発泡制御が難しい。

ii) また一液型の無可塑化は、硬化速度も遅くなり、特に低温による硬化速度に問題が発生する。

iii) さらに一液型は湿気硬化のため、末端NCO含有プレポリマーの添加部数が二液型に比べ少ない量でしか配合できず、無可塑化した場合、モジュラスのアップが顕著となる。

20 iv) これに対し、二液型シーリング材は、末端NCO含有プレポリマーからなる主剤成分と、ポリオール、充填剤、可塑剤および硬化促進触媒を含む硬化剤成分とで構成され、その硬化方式もウレタン結合または尿素結合によるものであって、該二液型で無可塑化しても、上記(i)～(iii)の一液型での無可塑化による問題はほぼ回避できる。

30 v) そこで、二液型の無可塑化に着目し、鋭意研究を行った結果、末端NCO含有プレポリマーに特定の有機溶剤を用いれば、低粘度による良好な作業性が確保され、かつ非相溶性可塑剤の場合のブリード現象もほとんどなく、しかも可塑剤本来の役割であった柔軟性付与も損なうことなく、所期目的の無可塑化が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40 【0006】すなわち、本発明は、末端NCO含有プレポリマーからなる主剤成分と、ポリオール、充填剤、可塑剤および硬化促進触媒を含む硬化剤成分から成る二液型シーリング材組成物において、上記可塑剤に代えて、上記主剤成分と硬化剤成分の混合物に対して2～20%（重量%、以下同様）の、パラフィン系炭化水素、ポリブテンおよびナフテン系炭化水素の群から選ばれる1種または2種以上の混合物を用いたことを特徴とする二液型シーリング材組成物を提供するものである。

【0007】本発明における末端NCO含有プレポリマーは、いわゆるポリオール成分と過剰のポリイソシアネート成分を反応させることにより製造され、通常NCO含有量0.5～5%のものが使用される。

50 【0008】上記ポリオール成分としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタン

ジオール、1, 4-ブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビット、ショ糖等の分子中に少なくとも2個の活性水素基含有化合物の少なくとも1種に、アルキレンオキサイド（たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド）を付加重合せしめて得られるポリエーテルポリオール、その他ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。

【0009】また、かかるポリオール成分の中に必要に応じて、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ビスヒドロキシエチルヒドロキノン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ジグリセリン等の多価アルコール類を加えてもよい。

【0010】上記ポリイソシアネート成分としては、たとえば2, 4-トリレンジイソシアネートもしくは2, 6-トリレンジイソシアネートまたはこれらの混合物、粗製トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくは2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはこれらの混合物、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサヒドロキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0011】本発明におけるポリオールとしては、上記末端NCO含有プレポリマーの原料であるポリオール成分の中で例示したものが使用されてよく、特にポリエーテルポリオールが好適であるが、その他にも、ポリエステルポリオールやポリエーテルアミン、ポリエーテルポリアミド等も使用できる。使用量は通常、末端NCO含有プレポリマー100部（重量部、以下同様）に対して200～500部の範囲で選定すればよい。

*

好適例

主剤成分：

末端NCO含有プレポリマー

15～35

硬化剤成分：

ポリオール

20～40

充填剤

40～60

有機溶剤

2～20

硬化促進触媒

0.1～3

なお、かかる配合成分以外にも必要に応じて、通常の老

*【0012】本発明における充填剤としては、たとえば炭酸カルシウム、バーライト、クレー、タルク、硫酸バリウム、カーボンブラック、塩化ビニル樹脂、ガラス、シリカ等が挙げられる。使用量は通常、ポリオール100部に対して100～300部の範囲で選定すればよい。

【0013】本発明において可塑剤に代用する有機溶剤は、末端NCO含有プレポリマーに相溶し、当該シーリング材組成物の粘度調整（特に低粘度化）に寄与しうるものであって、特にパラフィン系炭化水素（直鎖に限らず、側鎖を持つイソパラフィンも含む）（好ましくは炭素数8以上の、液体からワックス状のもの）、ポリブテン（たとえば平均分子量300～2000の粘稠液体から粘着性ワックス状のもの）およびナフテン系炭化水素（好ましくは炭素数8～20の液体からワックス状のもの）が挙げられ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用する（なお、ワックス状乃至固状のものについては、液体のものと併用し、溶解状態で使用する）。かかる有機溶剤の使用量は重要であって、特に主剤成分と硬化剤成分の混合物に対して2～20%、好ましくは2～10%の範囲で選定する。2%未満であると、粘度低下効果が良好でなく、作業性を低下させ、また20%を超えると、粘度低下効果が大きくなりすぎ、垂れ、スリップなどの作業特性に課題が残る。

【0014】本発明における硬化促進触媒としては、たとえばジブチルスズジラウレート、スズオクトエート、鉛オクトエートなどの重金属有機化合物；N-アルキルモルホリン、N-アルキルピペラジンなどの三級アミン等が挙げられる。使用量は通常、主剤成分と硬化剤成分の混合物に対して0.1～5%の範囲で選定すればよい。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係る二液型シーリング材組成物は、主剤成分としての上記末端NCO含有プレポリマーと、上記所定割合のポリオール、充填剤、有機溶剤および硬化促進触媒を含む硬化剤成分との二液で構成される（なお、硬化剤成分の中に含まれる当該有機溶剤の一部を主剤成分に配合してもよい）。実際の使用に際して、二液型混合後のシーリング材配合における各成分の配合比率（%）の好適例を以下に示す。

50 化防止剤や着色剤（酸化チタン、有機・無機顔料な

ど)、揺変剤(微粉末シリカなど)等を適量配合してもよい。

【0016】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1～4および比較例1～4

下記表1に示す部数の各成分、すなわち、末端NCO含有プレポリマー(NCO含有量2.95%、粘度9800cps/23℃)〔武田薬品工業(株)製、タケネートL-1032〕と、ポリオール(OH価56のポリプロピレングリコール)〔武田薬品工業(株)製、タケラック79-56〕、充填剤(表面処理炭酸カルシウム)〔白石工業(株)製、ホモカルDM〕、有機溶剤(炭素数20のイソパラフィン系炭化水素、平均分子量1000のポリブテン、炭素数20のナフテン系炭化水素)または可塑剤(DOP、DOA、ポリエステル系可塑剤)および硬化促進触媒(鉛オクトエート、鉛含有量17%)をそれぞれ計量し、これらをプラネタリーミキサーで10分間脱泡攪拌して、シーリング材組成物を得る。このシーリング材組成物を型に流し込み、20℃で3日間および50℃で3日間の養生を行って、長さ10cm×幅5cm×厚み10mmの硬化シートを作成する。

【0017】性能試験

a) 硬化シートに対し、ショアーA硬度計にて硬度を測定する(柔軟性評価)。

*

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
末端NCO含有プレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオール	150	150	150	150	150	150	150	150
充填剤	200	200	200	200	200	200	200	200
有機溶剤								
イソパラフィン系炭化水素	10	—	—	10	—	—	—	—
ナフテン系炭化水素	—	15	—	—	—	—	—	—
ポリブテン	—	—	30	20	—	—	—	—
可塑剤								
DOP	—	—	—	—	30	—	—	—
DOA	—	—	—	—	—	30	10	—
ポリエステル系	—	—	—	—	—	—	20	30
硬化促進触媒	5	5	5	5	5	5	5	5
a) 柔軟性	15	13	11	13	13	14	12	15
b) ブリード性	○	○	○	○	○	△	△	△
c) 塗膜軟化	○	○	○	○	×	×	×	×
塗料汚染性	○	○	○	○	×	×	×	×

【0019】

【発明の効果】表1の結果から、本発明に係る実施例1～4は、可塑剤省略による柔軟性損失は見られず、また従来の非相溶性可塑剤によるブリード現象は極めて少なくもしくは全くなく、しかも表面タック性に優れ、かつ

* b) 硬化シートのブリード性(表面タック性および溶出性)を指触で評価する。

c) 該指触評価後、この硬化シート表面に水性アクリルエマルジョンペイントを塗布し、次いで20℃で7日間放置乾燥して塗膜を形成してから、60℃×14日間の条件で加熱処理を行った後、塗膜の軟化状態(塗膜軟化)並びに火山灰による付着状態(塗料汚染性)を評価する。これらの評価を下記基準で行い、結果を表1に併記する。

10 柔軟性

シーリング材適用において一般に硬度5～20が合格。5未満では、ゴム状としての性質を欠きマッシュ状となり、また20を越えると、シーリング材として硬くなりすぎて、部材破壊現象などの問題が生じる

ブリード性

○：粘着なし、△：やや粘着、×：多量に溶出

塗膜軟化

○：軟化せず、△：やや軟化、×軟化した

塗料汚染性

20 ○：火山灰の付着認められない

△：火山灰の付着50%前後

×：火山灰の付着ほぼ全面

【0018】

【表1】

塗料移行性も極めて少なく、塗膜を軟化させないため、塗膜表面に汚れを生じさせないことが認められる。なお、本発明はシーリング材適用を対象とするが、これ以外にも、接着剤、塗料、防水塗材、ポリウレタン成形材に適用しうるとは云うまでもない。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H017 AA04 AA25 AA31 AB06 AB07
AB13 AD06 AE03
4J002 8B173 BD03X CK02W CK04W
DA036 DE236 DG036 DJ016
DJ036 DJ046 DL006 EA017
EA027 EU138 EU238 EZ008
EZ048 FD01X FD016 FD023
FD027 FD158 GH01 GJ01
GJ02